Die Aufnahme von Gasen durch das Gel der Kieselsäure

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde
der Hohen philosophischen Fakultät
der Georg-August-Universität
zu Göttingen

vorgelegt von

Walter A. Patrick
aus Syracuse N. Y., Vereinigte Staaten von Amerika

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

Göttingen
Gedruckt bei Hubert & Co., G. m. b. H.
1914

Angenommen von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung.

Tag der mündlichen Prüfung: 15. Juli 1914.

Referent: Herr Prof. Dr. R. Zsigmondy.

Meinen Eltern

Die folgende Untersuchung ist mir von Herrn Professor R. Zsigmondy vorgeschlagen worden und wurde in der Absicht unternommen, die Arbeiten, welche im hiesigen Institut über das Gel der Kieselsäure ausgeführt worden waren, etwas zu erweitern.

Das Kieselsäuregel ist, in trockenem Zustand, eine glasig durchsichtige Substanz und besitzt bei dieser Beschaffenheit die Fähigkeit, große Mengen von Flüssigkeiten aufzunehmen. Sein Aufnahmevermögen für Wasser wurde zum ersten Mal von J. M. van Bemmelen[1]) untersucht, der die Wassermengen bestimmte, welche von dem Gel unter verschiedenen Dampfdrucken aufgenommen wurden. Van Bemmelen drückte seine Resultate in den wohlbekannten Konzentrations-Druckdiagrammen aus, und er deutete diese Kurven dahin, daß sie infolge einer Absorption des Wassers durch das Gel hervorgebracht seien, im Gegensatz zu der früher allgemein verbreiteten Auffassung, daß es sich um Hydrate der Kieselsäure handle. Daß sich die typischen Isothermen van Bemmelens aber auch unter Annahme von Hydraten deuten lassen, ist insbesondere von Tammann[2]) hervorgehoben worden. Ebenso hat G. Tschermak[3]) aus der Entwässerungsgeschwindigkeit verschiedener Hydrogele der Kieselsäure auf das Vorhandensein von Hydraten geschlossen.

Dennoch waren viele schon zu van Bemmelens Zeiten bekannte Tatsachen mit der Hydrat-Theorie des Gels der Kieselsäure nicht gut vereinbar. So die Veränderungen, die das Gel bei der Alterung erleidet, und ihr Einfluß auf die Entwässerungs-

---

[1]) J. M. van Bemmelen, Zeitschr. f. anorgan. Chemie 13, 233, 1897, 18, 98, 1898.

[2]) Tammann, Zeitschr. f. phys. Chem. 27, 323, 1898 u. Z. f. anorg. Ch. 71, 375, 1911.

[3]) G. Tschermak, Centr. f. Min. Geol. 1908. Aus den Sitz. Kais. Akad. d. Wiss. in Wien. 1912.

Isothermen, der durch die Hydrat-Theorie nur gezwungen ausgelegt werden konnte; dann die irreversiblen Zustandsänderungen bei der Entwässerung und schliesslich die Möglichkeit, das Wasser der Gele beinahe quantitativ durch alle möglichen Flüssigkeiten zu ersetzen, ohne daß dadurch ihre Beschaffenheit wesentlich geändert würde.

Zsigmondy[1]) ließ die van Bemmelenschen Versuche wiederholen nnd dehnte gemeinsam mit W. Bachmann und C. F. Stevenson[1]) mit Hilfe eines neuen Apparates, der die Absorption in Abwesenheit von Luft vor sich gehen ließ, die Untersuchungen auf die Aufnahme von Alkohol und Benzol aus. Die Ergebnisse ließen sich, wie bei van Bemmelen, in Gestalt von Kurven ausdrücken. Die Gestalt jener Kurven, die sich in ihrem Verlaufe als untereinander verwandt zeigten, etwa auf Bildung und Zersetzung von Verbindungen zwischen der Gelgerüstsubstanz und der aufgenommenen Flüssigkeit zurückzuführen, erschien in Anbetracht der sehr indifferenten Natur, z. B. des Benzols, unwahrscheinlich.

Daß das trockene Gel der Kieselsäure die verschiedenartigsten Flüssigkeiten nur nach Maßgabe der vorhandenen Hohlräume aufnimmt, ist von W. Bachmann[2]) gezeigt worden. Diese Versuche gaben keinerlei Stütze für die Annahme von Verbindungen zwischen Flüssigkeit und Gelsubstanz, lassen sich aber ungezwungen aus der Durchtränkung der im Gel erhaltenen Kapillaren mit Flüssigkeit erklären.

Die Untersuchungen von Brewster[3]) und Bütschli[4]), besonders diejenigen des letzteren Autors, verdienen der Erwähnung, da auch hier eine feine Struktur der Poren nachgewiesen wurde. Bütschli war indessen der Ansicht, daß die Poren mikroskopische Dimensionen besitzen sollten. Dieser Irrtum Bütschlis wurde von Zsigmondy und Bachmann[5]) auf Grund einer ultramikroskopischen

---

[1]) Zsigmondy, Bachmann und Stevenson, Zeitschr. f. anorg. Chem. 75, 189, 1912.

[2]) W. Bachmann, Zeitschr. f. anorg. Chem. 79, 206, 1912.

[3]) Brewster, Phil. Trans. 1819 p. 283.

[4]) Bütschli, Untersuchungen über die Mikrostruktur künstlicher und natürlicher Kieselsäure-Gallerte, Heidelberg 1900.

[5]) W. Bachmann, Zeitschr. f. anorgan. Chem. 73, 165, 1911.

Untersuchung des Gels dargetan. Hierbei ergab sich, daß abgesehen von der wirklichen amikroskopischen Struktur des Gels, durch die Gegenwart unzähliger Luftbläschen, eine viel gröbere Heterogenität vorgetäuscht wurde, und diese sekundäre Struktur war es, welche Bütschli unter dem Mikroskop gesehen hatte und irrtümlicherweise als die elementare Struktur des Kieselsäuregels ansah.

Daß die im Gel der Kieselsäure vorhandenen Poren weit unter der Grenze des mikroskopisch Sichtbaren liegen müssten, wurde von Zsigmondy auch aus der optischen Homogenität der luftrockenen Gele gefolgert, ferner aus dem Verhalten desselben gegenüber kolloiden Lösungen.

Die Erkenntnis der außerordentlichen Feinheit der Hohlräume im Gel der Kielsäure führte zur Anwendung der Kapillaritätslehre auf die Entwässerungs- und Wässerungsvorgänge und damit zur Aufstellung einer neuen Theorie, welche die Erscheinungen in befriedigender Weise zu deuten gestattete. Es sei hier erwähnt, daß auch H. Freundlich[1]), allerdings auf der Vorstellung Bütschlis von Kieselsäure-Gel-Struktur fussend, ebenfalls eine Erklärung der Wiederwässerungs- und Entwässerungs-Isotherme gegeben hat.

Nach der Zsigmondy'schen[2]) Theorie rührt das Aufnahmevermögen des Gels für Flüssigkeiten nicht allein von dem Umstand her, daß infolge der großen inneren Oberfläche die Adsorption eine sehr beträchtliche ist, sondern es beruht wesentlich auf der Füllung der sehr feinen Poren des Gels unter einem Druck, der niedriger ist als der gewöhnliche Dampfdruck der Flüssigkeit. Mit anderen Worten: eine Flüssigkeit vermag in dem Gel unter einem viel geringeren Dampfdruck zu bestehen, als im freien Zustand.

Diese Theorie wurde von Anderson[3]) quantitativ geprüft. Er bestimmte die Aufnahme von Wasser, Alkohol und Benzol durch das Gel unter verschiedenen Drucken dieser Flüssigkeiten, und aus seinen Messungen berechnete er dann die Größe der Poren,

[1]) H. Freundlich, Kapillarchemie S. 486.
[2]) Zsigmondy, Zeitschr. f. anorg. Chem. 71, 356, 1911.
[3]) J. S. Anderson, Inaugural-Dissertation, Göttingen 1914.

die notwendig war, um die beobachtete Erniedrigung des Dampfdruckes hervorzubringen. Es ergab sich eine bemerkenswert gute Übereinstimmung bei den obigen drei Flüssigkeiten, denn die Werte betrugen für den Umschlagspunkt 0 des Entwässerungs-Diagramms:

für	Wasser	2,746 $\mu\mu$	Radius	der Poren
„	Alkohol	2,587 $\mu\mu$	„	„ „
„	Benzol	2,990 $\mu\mu$	„	„ „

Man ersieht daraus, daß die Poren des Gels außerordentlich fein sind, denn sie besitzen einen Durchmesser von ungefähr 5 $\mu\mu$. Diese Zahl steht in guter Übereinstimmung mit den mittelst des Ultramikroskops erhaltenen Ergebnissen, ferner mit den optischen Eigenschaften des trockenen Gels und auch mit dem Verhalten des Gels gegen kolloide Lösungen. So wurde z. B. gefunden, daß die sehr feinen Silberteilchen eines Silbersalzes nicht in das Gel einzudringen vermögen, sondern außerhalb desselben in Form eines Silberspiegels haften bleiben. Dies ist ein äußerst überzeugender Beweis von der Feinheit der Poren.

Die oben gegebene Beschreibung des Kieselsäureregels verfolgte den Zweck, zu zeigen, daß dieser Körper eine äußerst feine Struktur besitzt, welche notwendig eine enorme innere Oberfläche bedingt. Da nun die Adsorption der Ausdehnung der verfügbaren Oberfläche direkt proportional ist, wurde es als zweckmäßig erachtet, die Adsorption von Gasen durch das Gel zu messen. Ferner wurde wegen der außerordentlich großen Feinheit der Poren die Adsorption von leicht zu verflüssigenden Gasen untersucht, da die Hoffnung bestand, die Gase in dem Gel unter einem viel geringeren Druck als dem normalen Dampfdruck des Gases bei der gegebenen Temperatur verdichten zu können. Diese letztere Frage war maßgebend für die Inangriffnahme der Untersuchung, und es kann jetzt gesagt werden, daß die erhaltenen Resultate die Erwartungen vollkommen rechtfertigten.

Ehe ich auf die Beschreibung der Versuche selbst eingehe, sei mir gestattet, eine kurze Betrachtung einzuschalten über die Berechtigung, beim Gel der Kieselsäure von Adsorption zu sprechen.

Es ist allgemein bekannt, daß Gase sich auf der Oberfläche verdichten; die Moserschen [1]) Hauchbilder z. B. beruhen nach einer gründlichen Untersuchung von Weidele [2]) auf einer Verdichtung von Gasen auf glatter Oberfläche.

Im Gegensatz dazu wurde früher die Aufnahme von Gasen durch Meerschaum, Holzkohle und andere poröse Stoffe als Absorption bezeichnet: die Erkenntnis aber, daß derartige Körper porös sind und daher eine große innere Oberfläche besitzen, führt notwendigerweise zu der Annahme, daß auch bei ihnen die Verdichtung der Gase an der inneren Oberfläche, also die Adsorption, eine große Rolle spielen mußte. Es entstand nun, in Anbetracht der Menge von Gasen, die z. B. Kohle aufzunehmen vermag, die Frage, ob diese Aufnahme allein auf Adsorption oder auf Lösung in der Substanz der porösen Körper zurückzuführen ist.

Diese Frage ist vielfach diskutiert worden und hat zu der fast allgemein anerkannten Auffassung geführt, daß die erwähnte Erscheinung in der Regel auf Oberflächenverdichtung, also auf Adsorption beruht, während in einzelnen Fällen, z. B. wenn das Gleichgewicht sich ungewöhnlich langsam einstellt, Löslichkeit in der Substanz der porösen Körper, wie auch chemische Reaktion angenommen wird.

Da bei meinen Versuchen die Aufnahme von CO_2 und SO_2 bei geeigneter Temperatur ganz analog verläuft, wie die der genannten Gase durch Kohle, und das Gleichgewicht sich schnell einstellt etc., da also hier zweifellos Oberflächenverdichtung vorliegt, so werde ich im Falle des normalen Verlaufs der Gasaufnahme von Adsorption sprechen. In einigen Fällen zeigen sich jedoch Abweichungen von normaler Adsorption, die besonders in der sehr stark verlangsamten Gasaufnahme zum Ausdruck kommt, und die eine besondere Deutung erheischen. Auf diese Fälle werde ich im folgenden eingehend zurückkommen.

Der quantitative Verlauf der Gasaufnahme durch Adsorption wird durch die bekannte Expotentialgleichung

$$C_{\text{adsorbens}} = a\, C^{m}_{\text{gas}}$$

---

[1]) Moser, Poggend. Ann. 57, 1842; u. 57, 1842.

[2]) Waidele, Poggend. Ann. 59, 1843.

dargestellt, die erst in der Nähe der vollständigen Sättigung der Oberfläche durch Gase ungültig wird, und dann besser durch die von Schmidt[1]) oder Arrhenius[2]) aufgestellten Gleichungen ersetzt wird. Da in meinen Versuchen wegen der bei höherer Konzentration eintretenden Kondensation der Gase zur Flüssigkeit, die Sättigungskonzentration erst bei höheren Temperaturen und Drucken zu erreichen wäre, so muß ich von der Anwendung der Schmidtschen und Arrhenius'schen Formel absehen.

Ich habe daher die erwähnte Expotentialformel zur Darstellung der Resultate und zwar in der von Freundlich gebrauchten Form:

$$\frac{x}{m} = a\ C^{1/n}$$

gewählt. Mit dieser Formel hat Freundlich den Verlauf zahlreicher Adsorptionen berechnet. Die Werte von a und 1/n gestatten mir einen unmittelbaren Vergleich mit den von Freundlich gesammelten Werten.

Herstellung des Gels.

Wegen der beschränkten Zeit, die zur Ausführung dieser Arbeit zu Gebote stand, sind nur zwei Proben des SiO_2-Gels untersucht worden. Die erste Probe war ein Jahr alt und von Anderson bei Gelegenheit seiner Arbeit über die Aufnahme von Flüssigkeiten durch das Gel hergestellt worden. Die Darstellung des von mir hergestellten Gels (nach einer ähnlichen Methode) ist folgendermaßen erfolgt:

Eine 10-proz. Lösung von Natronwasserglas wurde langsam zu 20 ccm einer 10-proz. Salzsäurelösung gefügt, bis Koagulation der Kieselsäure stattfand. Es ergab sich so, daß 43 ccm der Wasserglaslösung erforderlich waren, um beim Einfließenlassen in 20 ccm 10-proz. Salzsäure Koagulation zu bewirken. Dann wurden 500 ccm Wasserglas, d. i. ungefähr die Hälfte der zur Koagulation erforderlichen Menge, zu 500 ccm Salzsäure gefügt und das entstandene Sol von suspendierter Substanz durch Filtrieren befreit.

---

[1]) Schmidt, Zeitschr. f. phys. Chem. 77, 641, 1911.

[2]) Arrhenius-Meddel, Frau Vet Akrads Nobebinstitut, 1. Bd. 2. Nr. 7.

Die Flüssigkeit wurde nun auf einen Sterndialysator gebracht und dialysiert, bis sie von Chloriden frei war. Das Gel, das sich inzwischen auf dem Dialysator gebildet hatte, wurde darauf in kleine Klumpen zerteilt und mit Salzsäure behandelt, in der Absicht, etwaige darin lösliche Verunreinigungen wie Eisenoxyd und Tonerde zu entfernen. Dann wusch man das Gel bis zum Verschwinden der Chlorreaktion, brachte es in einen Trockenschrank und trocknete schließlich ganz über Phosphorpentoxyd im Vakuum. Das so erhaltene Gel ist eine farblose, glasige Substanz; es enthält noch ungefähr 7 proz. Wasser.

Diese verbleibende Wassermenge kann durch Erhitzen im Gebläse entfernt werden, jedoch zeigt nach einer solchen Behandlung das Gel eine erhebliche Abnahme des „Absorptionsvermögens." Diese Tatsache wurde von van Bemmelen[1]) entdeckt, der auch feststellte, daß selbst nach einer sehr kurzen Erhitzung im Gebläse das Gel eine ausgesprochene Abnahme seines Absorptionsvermögens aufwies; überdies absorbiert ein frisch bereitetes Gel mehr Flüssigkeit als ein altes. Es ist im Auge zu behalten, daß bei den vergleichenden Versuchen immer dasselbe Gel benutzt wurde, denn es ergab sich, daß die Herstellungsart ebenso wie die spätere Behandlung des Gels einen sehr großen Einfluß auf das Absorptionsvermögen ausübte. Diese Abnahme der Absorptionsfähigkeit kann entweder von einem Wasserverlust oder von einer Strukturänderung des Gels herrühren. Aber andere Beobachter[2]) haben gezeigt, daß das befeuchtete Adsorbens immer weniger adsorbiert als das trockene, deshalb dürfte die Verminderung des Absorptionsvermögens des Gels zweifellos auf einer Strukturänderung beruhen.

Eine Probe des Gels wurde ungefähr 48 Stunden lang auf einer Temperatur von 300° erhalten; nach welcher Behandlung keine Änderung des Adsorptionsvermögens zu beobachten war. Es ist somit klar, daß eine gelinde Erhitzung keine Strukturänderung des Gels hervorbringt, und wir sind jetzt in der Lage, viel mehr Wasser zu entfernen, ohne die Struktur des Gels zu

---

[1]) van Bemmelen, Zeitschr. f. anorg. Chem. 18, 98; 1898.

[2]) B. Mülfarth, Drudes Ann. 3, 328, 1900.

zerstören. Im Gel I, das über Schwefelsäure getrocknet wurde, waren 5,5 % Wasser enthalten, dagegen im Gel II 7,5 % Wasser. Dieser Unterschied rührt wahrscheinlich von der verschiedenen Art und Weise der Herstellung des Gels her und kann aufgefaßt werden als ein Anzeichen, daß die Poren des Gels II kleiner sind als die Poren des Gels I. Bei einer Temperatur von 200° und andauerndem Evakuieren konnte man zwischen 4,0 und 4,2 % Wasser vom Gel II wegpumpen. Das zurückbleibende Wasser (nämlich 3,5 %) war sehr fest gebunden und bei der genannten Temperatur nicht zu entfernen.

Das spezifische Gewicht der untersuchten Gelsubstanz wurde von Anderson bestimmt und ergab sich zu 2.048.

Beschreibung des Adsorptionsapparats.

Der zur Messung der Adsorption der Gase durch das Gel benutzte Apparat war im wesentlichen ein Gasthermometer für konstanten Druck und war ähnlich konstruiert wie das von Travers, Senter und Jaquerod[1]) beschriebene. Dieselbe Form des Apparats fand in der Arbeit von Fräulein Homfray[2]) über die Adsorption von Gasen durch Holzkohle Verwendung. Der ganze Apparat befand sich in einem Parterre-Raum, der gründlich isoliert und mit einer Einrichtung für Temperaturkonstanz, sowie einem Ventilator versehen war, wodurch die Temperatur innerhalb eines halben Grades konstant gehalten werden konnte. Als Arbeitstemperatur wurden 15° gewählt.

Die nachstehende Skizze zeigt die Anordnung des Apparates. *A.* ist die Adsorptionskugel, die ungefähr 4 g des Gels zu fassen vermag. Sie ist durch einen „Normal"-Schliff[3]) mit dem übrigen Teil des Apparats verbunden. Der Hals ist gerade weit genug, um die Füllung der Kugel mit kleinen Stücken des Gels zu gestatten. Der Glasschliff erwies sich als sehr vorteilhaft, da er den Wechsel des Gels ermöglichte, ohne die Messung des Volums der Kugel nötig zu machen. Die meisten anderen Beobachter haben die Adsorptionskugel unmittelbar an den übrigen Apparat

[1]) Travers, Senter, Jaquard. Phil. Trans. 300 A, 138, 1902.
[2]) Miß I. Homfray, Zeit. f. phys. Chem. 74, 129, 1910.
[3]) von der Firma C. Leybold, Köln, bezogen.

angeschmolzen, wobei sie die Voraussetzung machten, daß während des Anschmelzens keine Volumänderung eintrat. Bei Verwendung des Schliffes war dies nicht notwendig, da das Volum der leeren Kugel leicht gemessen werden konnte, wenn sie mit dem Apparat verbunden war. Ferner stellte sich heraus, daß der Schliff absolut gasdicht war; der Apparat wurde häufig 48 Stunden lang unter einem Druck von weniger als 0,01 mm stehen gelassen, und niemals war die leiseste Andeutung einer Undichtigkeit zu bemerken.

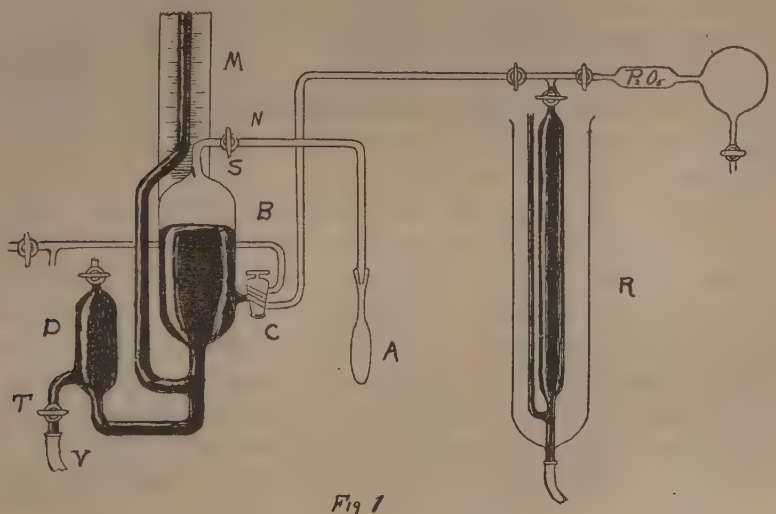


Fig 1

Das Volum der Adsorptionskugel und der Kapillare bis zur Spitze *S* wurde bestimmt, während sie an den Apparat befestigt war. Sie wurde zuerst gründlich evakuiert, und dann ließ man ein gemessenes Volum Luft eintreten. Der auftretende Druck wurde darauf am Manometer abgelesen, und da die Temperatur des Gases bekannt war, ließ sich das Volum des Gefäßes leicht berechnen.

Die Adsorptionskugel steht durch ein Kapillarrohr in Verbindung mit dem Gefäß *B*, das einen Fassungsraum von ungefähr 50 ccm besitzt, mit welchem ihrerseits das Quecksilbermanometer *M*, das Quecksilberreservoir (an den Schlauch *V* angeschlossen), das Rohr *C* und der

Behälter *D* verbunden sind. Letzterer dient zum Sammeln von Luftblasen, die aus dem Quecksilberreservoir übertreten können. Das Manometer *M* besaß eine Länge von 80 cm über der Glasspitze *S* und war direkt über einer in Millimeter geteilten Glasskala angebracht. Durch einen Zweiweghahn im Rohr *C* konnte entweder mit der Vakuumpumpe oder mit der Gasbürette *R* Verbindung hergestellt werden. Die Bürette hatte ein Fassungsvermögen von 100 ccm, war in Zehntel ccm geteilt, besaß einen Wassermantel und war, wie in der Skizze angegeben, mit dem Gasvorrat und dem Quecksilberreservoir verbunden. Da der seitliche Arm der Bürette einen kleineren Durchmesser hatte als diese selbst, mußte für die Kapillardepression eine Korrektur angebracht werden. Der Wert der Korrektur wurde aus den Durchmessern der beiden Rohre berechnet, und dieser Betrag wurde dem Barometerdruck hinzugefügt, wodurch man den wahren Druck erhielt, unter dem das Gas in der Bürette stand.

Zwischen der Vakuumpumpe und dem Apparat war ein Mac Loed-Manometer angeschmolzen, mittelst dessen sich die im Apparat erzielte Höhe des Vakuums leicht messen ließ. Eine rotierende Kapselpumpe nach Gaede diente zur anfänglichen Evakuierung des Apparats; da ich aber mit dieser Pumpe nur bis zu einem Druck von 0,05 bis 0,10 mm gelangen konnte, nahm ich die endgiltige Evakuierung mit einer großen, fein konstruierten Toeplerpumpe vor. Mit dieser wurde ein Druck von 0,01 mm im Apparat erzielt. Das Verfahren bei der Ausführung eines Versuches war das folgende:

Eine gewogene Menge des Gels (ungefähr 3,5 g gewöhnlich) wurde in die Adsorptionskugel gebracht und letztere mit Hilfe eines Ölbades auf eine Temperatur von 200° erwärmt. Nachdem man das Quecksilber in *B* unter die Einmündung des Rohres *C* hatte fallen lassen, wurde Verbindung mit der Pumpe hergestellt und der ganze Apparat evakuiert, bis das Mac Loed-Manometer einen Druck von 0,01 mm anzeigte. Wenn man das Gel einmal mit SO_2 oder NH_3 gesättigt hatte, erwies es sich als notwendig, das Auspumpen einen ganzen Tag lang fortzusetzen, d. h. der Druck wurde auf 0,01 mm reduziert und dann das Gel stehen gelassen, wobei sich zeigte, daß der Druck allmählich anstieg.

Dieses Verfahren wurde wiederholt, bis der Druck konstant blieb. Während des ersten Teils der Evakuierung ließ man häufig trockene Luft in den Apparat treten, denn auf diese Weise bewirkte man das Auswaschen des im Gel adsorbierten Gases. Das Gel wurde als frei von Gas betrachtet, wenn es unter einem Druck von 0,01 mm bei 200° im Gleichgewicht war. Nach dem Abkühlen auf 15° war der Druck über dem Gel zu gering, als daß eine Ablesung auf dem Mac Loed-Manometer möglich gewesen wäre.

Nach dem vollständigen Evakuieren des Gels schloß man den Hahn *N* und ließ durch das Rohr *C* ein gemessenes Gasvolum von der Bürette *R* in das Gefäß *B* treten. Nun öffnete man den Hahn *N* und ließ so das Gas nach dem Gel hinüberströmen, wo die Adsorption vor sich ging. Nach Öffnen des Hahnes *T* wurde das Quecksilber im Gefäß *B* gehoben, bis die obere Oberfläche gerade mit der Glasspitze *S* in Berührung stand. Nach der Erreichung des Gleichgewichts wurde der Druck des nicht-adsorbierten Gases im Apparat am Manometer *M* abgelesen.

Wir sind jetzt in der Lage, das von dem Gel adsorbierte Gasvolum zu bestimmen, denn aus dem bekannten Volum der Adsorptionskugel und dem durch das Manometer angegebenen Druck können wir leicht das Volum des nicht-adsorbierten Gases im Apparat berechnen. Der Unterschied zwischen diesem Volum und dem Gasvolum, das man in den Apparat hatte treten lassen, liefert uns das Volum, das von dem Gel adsorbiert worden ist.

Berechnung der Resultate.

Das nicht-adsorbierte Gas im Apparat wurde als aus zwei getrennten Volumen bestehend betrachtet, von denen das eine sich auf der Temperatur der Adsorption und das andere auf einer Temperatur von 15° befand. Das Volum der Adsorptionskugel, welche der Adsorptionstemperatur ausgesetzt wurde, wurde zuerst für sich ermittelt, indem man die Menge Quecksilber wog, die nötig war, um die Kugel bis zu einer bestimmten Marke zu füllen; und dann in jedem Versuch gerade soviel von der Kugel der Adsorptionstemperatur aussetzte. Dieses gemessene Volum vermindert um das von dem Gel eingenommene gab das der höheren

oder niedrigeren Temperatur ausgesetzte Gasvolum. Alle Volumina wurden auf Normalbedingungen des Drucks und der Temperatur reduziert und die folgende Formel für die Auswertung des adsorbierten Volums benutzt:

$$A = \frac{V \cdot 273\,B}{T_a\,76} - \frac{V_2\,273\,P}{T\,76} - \frac{V_1\,273\,P}{288 \cdot 76}$$

V = Differenz der Bürettenablesungen.
V_1 = Volum des toten Raumes bei 15°.
V_2 = Volum des eintauchenden Raumes.
T_a = Bürettentemperatur.
T = Versuchstemperatur.
P = der gemessene Druck.
B = der korrigierte Barometerdruck.

Da wir es hier mit einem Gasthermometer zu tun haben, das gegen kleine Temperaturänderungen sehr empfindlich ist, und da ferner die adsorbierte Gasmenge ebenfalls gegen Temperaturänderungen sehr empfindlich ist, war es notwendig, die Adsorptionstemperatur unveränderlich zu halten. Die verwendeten Temperaturen wurden folgendermaßen erzielt:

0° wurden erhalten, indem man die Adsorptionskugel in ein Gemisch von fein gestoßenem Eis und Wasser tauchte. Das umschließende Gefäß war sehr groß und gut isoliert.

Für 15° diente ein großer Wasserthermostat, in dem die Temperatur bis auf 0,05° konstant gehalten wurde.

Zur Erzielung von Temperaturen oberhalb 15° wurde die Kugel von den Dämpfen von siedendem Äther, Alkohol oder Wasser umgeben. Die Flüssigkeiten wurden durch einen elektrischen Ofen erwärmt, der die Regelung der Temperatur innerhalb 5° gestattete. Mit Hilfe dieser Anordnung konnte eine Überhitzung der Flüssigkeit vermieden werden.

— 14° wurden mittelst eines Gemisches von Eis und Chlorcalcium, das durch einen Luftstrom gerührt wurde, erhalten.

Zur Erzielung der Temperatur von — 75,5° diente eine Mischung von festem Kohlendioxyd und Äther in einem Dewargefäß. Die Temperaturbestimmung erfolgte mit einem Pentanthermometer.

Adsorption von Kohlendioxyd.

Kohlendioxyd wurde als erstes der zu den Adsorptionsversuchen zu verwendenden Gase gewählt, da es leicht darstellbar ist und außerdem von Holzkohle stark adsorbiert wird. Das Verhalten des Gels wurde zunächst gründlich mit Hilfe dieses Gases studiert. Zu diesem Zwecke ist eine große Anzahl von Versuchen angestellt worden, wobei der Einfluß der Zeit des Evakuierens, der Temperatur des vorangehenden Erhitzens, des Auswaschens mit trockener Luft, und der Natur des Gels untersucht wurden. Mit anderen Worten, diese Vorversuche dienten dazu, die günstigsten Bedingungen festzustellen, unter denen die Adsorption auszuführen war. Die Ergebnisse dieser vorläufigen Versuche sollen zunächst kurz erörtert werden, und dann wird die systematische Beschreibung der Versuchsreihen mit anderen Gasen erfolgen.

Die Kohlensäure wurde durch Einwirkung von Salzsäure auf Calciumcarbonat dargestellt, und das Gas mit einer konzentrierten Lösung von Natriumbikarbonat gewaschen, dann durch H_2SO_4 und schließlich über Phosphorpentoxyd getrocknet.

In den folgenden Tabellen sind die nachstehenden Abkürzungen verwendet worden:

Gel I = von Anderson hergestelltes Gel, ein Jahr alt.
Gel II = frisch hergestelltes Gel.
V_0 = angewandte ccm Gas, auf 76 mm und 0 ° reduziert.
V_3 = ccm nicht adsorbierten Gases.
P = Druck des nicht adsorbierten Gases in cm Hg.
X = ccm Gas adsorbiert.
$\frac{X}{M}$ = ccm Gas adsorbiert pro Gramm Gel.

Versuch I.

Kohlensäure bei 15 °. 3,6574 g Gel I.

Das Gel wurde evakuiert, während es sich auf einer Temperatur von 90 ° befand.

P	V_0	V_3	X	X/M	log. X/M	log. P
7,70	9,35	1,43	7,92	2,17	,33646	,88649
20,52	21,50	3,81	17,69	4,85	,68574	1,31218

Versuch II.

Kohlensäure bei 15° 3,6574 g Gel I.

Das Gel wurde evakuiert, während es sich auf einer Temperatur von 160° befand.

P	V_0	V_s	X	X/M	log X/M	log P.
20,8	33,4	3,86	29,54	8,09	,90795	1,31806

Die Versuche I und II zeigen, daß, wenn man das Gel während des Evakuierens auf 160 anstatt auf 90° erhitzt, die Adsorption fast auf das Doppelte steigt, denn wie man sieht, wurden unter praktisch dem gleichen Druck (20,5 cm) in dem einen Falle 8,09, im andern aber nur 4,85 ccm pro Gramm adsorbiert. Dies ist ein Beweis dafür, daß das trockene Gel mehr Gas adsorbiert als das Gel, welches mehr Wasser enthält. Das Wasser beginnt erst das Gel zu verlassen, wenn eine Temperatur von 120 bis 130° erreicht ist; dann bemerkt man, daß sich in dem oberen Teil der Adsorptionskugel Wassertropfen ansammeln, und das Manometer zeigt eine entsprechende Druckzunahme an.

Versuch III.

Kohlensäure bei 15°. 3,3548 g Gel I.

Das Gel ist 48 Stunden lang auf eine Temperatur von 300° erhitzt worden.

P	V_0	V_s	X	X/M	log X/M	log P.
4,50	9,31	0,98	8,33	2,48	0,39445	0,65321
12,90	23,06	2,80	20,26	6,04	0,78104	1,11059
22,00	34,60	4,78	29,82	8,89	0,94890	1,34242
40,05	54,00	8,70	45,30	13,50	1,13033	1,60260
56,20	69,28	12,23	57,05	17,00	1,23045	1,74974
68,10	80,24	14,78	65,46	19,52	1,29048	1,83315

Dieser Versuch zeigt, daß das Gel durch 48stündiges Erhitzen auf 300° keine Strukturänderung erlitten hat, da das Adsorptionsvermögen das gleiche ist wie in Versuch II. Um die Ergebnisse des einen Versuchs quantitativ mit denjenigen eines anderen zu vergleichen, ist es zweckmäßig, von der Freundlichschen[1]) Adsorptionsformel Gebrauch zu machen:

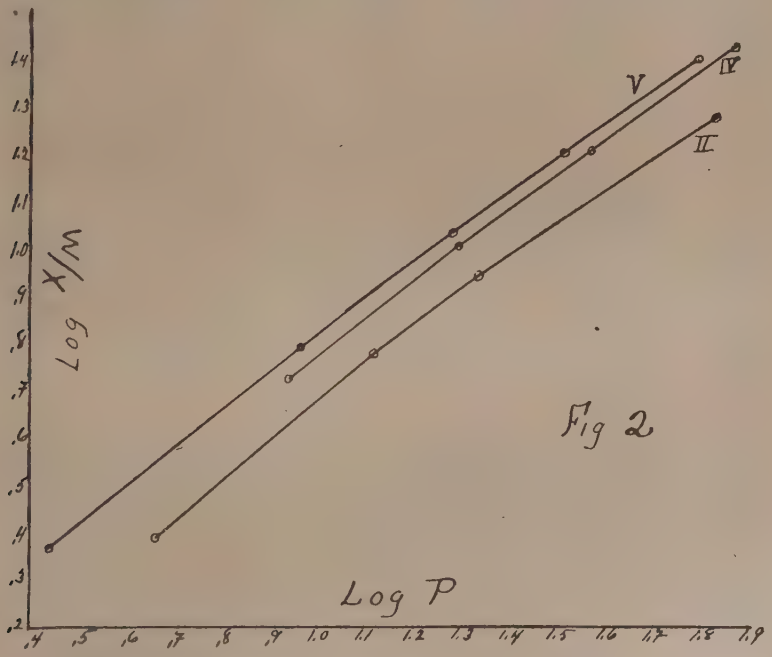
$$\frac{X}{M} = a\, P^{1/n}$$

[1]) H. Freundlich, Kappillarchemie, S. 92.

oder

$$\log \frac{X}{M} = \log a + \frac{1}{n} \log P.$$

Die Formel kann geprüft werden[1]), indem man die Logarithmen von $\frac{X}{M}$ und p als Koordinaten aufträgt, wobei, falls Übereinstimmung mit der Formel besteht, eine gerade Linie erhalten wird. Wie aus den folgenden Logarithmen-Kurven (Fig. 2) ersichtlich ist, stimmt die obige Formel sehr gut mit den mit Kohlensäure angestellten Messungen überein, und mit Hilfe dieser selben Kurven ist es möglich, die Konstanten a und 1/n auszuwerten. Dies ist für die Messungen des Versuchs III ausgeführt worden, wobei sich (a) zu 0.795 und (1/n) zu 0.781 ergab. Mittelst dieser Konstanten berechnete ich X/M unter einem Druck von 20.80 cm und fand dafür 8.51 ccm pro Gramm. Dieser Wert steht in guter Übereinstimmung mit dem in Versuch II unter dem gleichen Druck gefundenen, und zeigt uns, daß das Gel durch ein 48 Stunden währendes Erhitzen auf 300° keine Veränderung erfuhr.



[1]) H. Freundlich, Zeitschr. f. phys. Chem. 57, 391, 1907.

Versuch IV.

Kohlensäure bei 15°. 3,5450 g. Gel II.

P	V_0	V_s	X	X/M	log X/M	log P
8,75	21,30	1,89	19,41	5,48	0,73878	0,94201
19,80	41,20	4,28	36,92	10,42	1,01787	1,29667
23,95	50,35	5,18	45,17	12,74	1,10517	1,37931
52,60	85,20	11,37	73,83	20,84	1,31890	1,72099
74,40	114,20	16,10	98,10	27,68	1,44217	1,87157

Zu diesem Versuch ist ein neues Gelpräparat verwendet worden, und es stellte sich heraus, daß es ein grösseres Adsorptionsvermögen besaß als das andere. Z. B. absorbierte Gel II unter einem Druck von 19.80 cm 10.42 ccm Kohlensäure pro Gramm, während bei Gel I unter dem gleichen Druck nur 8.18 ccm pro Gramm adsorbiert wurden. Man kann danach sehen, daß das Adsorptionsvermögen von Gel zu Gel variiert, und es besteht kein Zweifel, daß bei Verwendung anderer Darstellungsmethoden sich viel grössere Unterschiede als die hier angegebenen gefunden hätten.

Versuch V.

Kohlensäure bei 15°. 3,1824 g Gel II.
Gel in Gestalt eines feinen Pulvers.

P	V_0	V_s	X	X/M	log X/M	log P
2,75	8,12	0,60	7,52	2,36	0,37291	0,43933
9,20	22,04	2,01	20,03	6,30	0,79934	0,96379
32,92	58,79	7,19	51,60	16,22	1,21005	1,51746
62,75	93,27	13,70	79,57	25,00	1,39794	1,79761

Versuch 5 ist von grosser Wichtigkeit, denn er zeigt, daß das Gel in Gestalt eines feinen Pulvers ein grösseres Adsorptionsvermögen besitzt, als wenn es in Gestalt kleiner Stücke vorliegt. Der Unterschied ist, obgleich klein, doch reell, und ist sehr deutlich aus einem Vergleich der Kurven IV und V in Fig. 2 ersichtlich, woraus zu entnehmen ist, daß Kurve IV unter V liegt und somit ein geringes Adsorptionsvermögen des Gels in Stücken anzeigt.

Versuch VI.

Kohlensäure bei -75,5°. 3,7174 gm. Gel II.

P	V	V_3	X	X/M	log X/M	log P
,5	25,18	,12	25,06	6,74	,82866	— 1,69897
3,9	69,96	,87	69,09	18,60	1,26951	,59106
5,3	103,04	1,20	101,84	27,40	1,43775	,72428
7,1	146,19	1,60	144,59	38,90	1,58995	,85126
11,2	188,49	2,52	185,97	50,00	1,69897	1,04922
15,0	230,51	3,38	227,13	61,17	1,78654	1,17609
20,7	271,29	4,67	266,62	71,70	1,85552	1,31597
27,3	312,39	6,15	306,24	82,40	1,91593	1,43616
40,0	378,97	9,02	369,95	99,50	1,99782	1,60206
58,5	454,57	13,08	441,49	118,80	2,07482	1,76716
69,1	487,50	15,57	471,93	126,90	2,10346	1,83948

Versuch VII.

Kohlensäure bei -14°. 3,5450 gm. Gel II

P	V	V_3	X	X/M	log X/M	log P
2,7	24,93	,60	24,33	6,86	,83632	,43136
11,4	67,81	2,54	65,27	19,85	1,29776	1,05690
21,2	100,35	4,72	95,63	27,00	1,43136	1,32634
42,0	147,55	9,34	138,21	38,95	1,59051	1,62325
72,0	198,90	16,02	182,88	51,60	1,71265	1,85733

Versuch VIII.

Kohlensäure bei 0°. 3,5450 gm. Gel II

P	V	V_3	X	X/M	log X/M	log P
4,00	16,55	,87	15,68	4,42	,64542	,60206
7,25	27,12	1,59	25,53	7,20	,85733	,86034
11,80	39,58	2,59	36,99	10,43	1,01828	1,07188
22,50	63,96	5,02	58,94	16,64	1,22115	1,35218
43,00	100,96	9,41	91,55	25,82	1,41196	1,63347

Versuch IX.

Kohlensäure bei 15°. 3,5450 gm. Gel II.

P	V	V_3	X	X/M	log X/M	log P
8,75	21,30	1,89	19,41	5,48	,73878	,94201
19,80	41,20	4,28	36,92	10,42	1,01787	1,29667
23,95	47,83	5,18	42,65	12,03	1,08027	1,37931
52,60	85,20	11,37	73,83	20,84	1,31890	1,72099
74,40	114,20	16,10	98,10	27,68	1,44217	1,87157

Versuch X

Kohlensäure bei 78,2°. 3,7174 gm. Gel II.

P	V	V_s	X	X/M	log X/M	log P
19,3	10,52	3,74	6,78	1,83	,26245	1,28556
38,9	31,13	7,53	23,60	6,35	,80277	1,58995
69,6	66,53	13,47	53,06	14,28	1,15473	1,84261

Versuch XI.

Kohlensäure bei 0°. Gel, 2,7130.

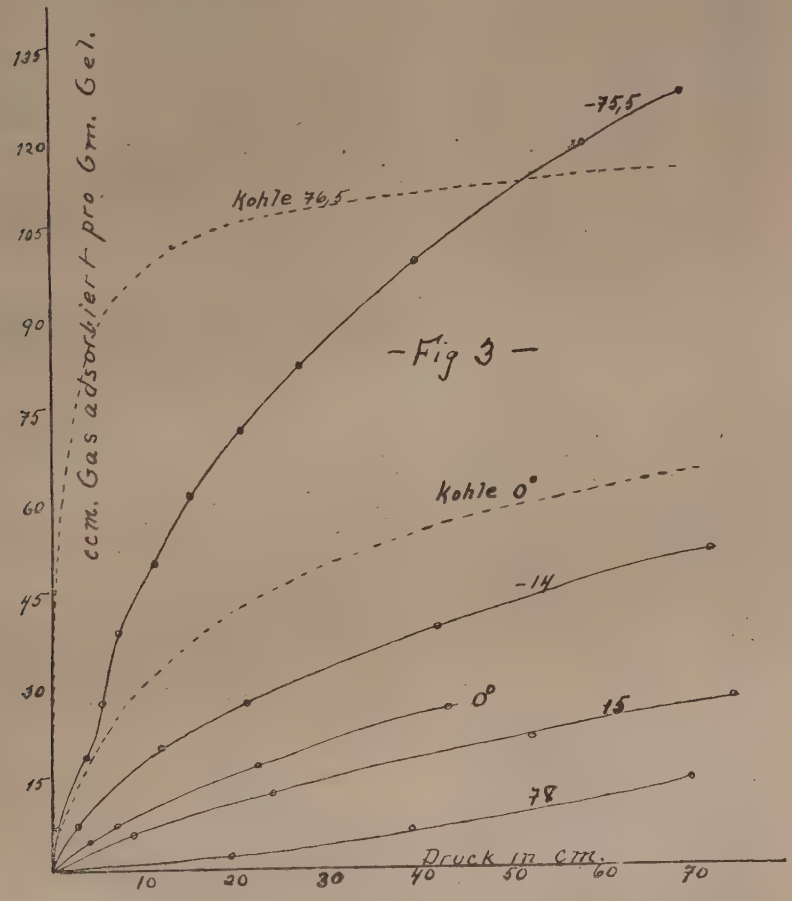
P	V	V_s	X	X/M	log X/M	log P
6;15	16,18	1,34	14,84	5,46	,73719	,78888
10,20	23,70	2,23	21,47	7,91	,89818	1,00860
17,38	35,02	3,98	31,04	11,45	1,05881	1,24005
25,68	46,15	5,62	40,53	14,95	1,17464	1,40960
36,10	58,26	7,90	50,36	18,54	1,26811	1,55751
51,00	73,72	11,15	62,57	23,05	1,36267	1,70757
71,60	92,65	15,66	76,99	28,38	1,45301	1,85491

(S. Fig. 3 und 4, S. 23 und 24.)

Die Ergebnisse der Versuche mit Kohlensäure sind durch die isothermen Kurven in Figur 3 ausgedrückt. Diese Kurven besitzen die allgemeine Gestalt der gewöhnlichen Adsorptionskurven, mit Ausnahme der Isothermen bei —75.5°. Hier findet sich, daß bei einem Druck von ungefähr 4 cm die Kurve eine eigenartige Biegung nach aufwärts macht. Es ist nicht meine Absicht, auf diesen Gegenstand hier einzugehen, da diese Frage bei einer späteren Gelegenheit ausführlicher erörtert werden wird, sondern ich möchte nur die Aufmerksamkeit auf die Tatsache lenken, daß man mit Kohlensäure bei niedrigen Temperaturen eine abnorme Gestalt der Kurve erhält. Bei anderen Temperaturen waren die Kurven vollkommen normal, d. h. sie entsprachen durchaus den Adsorptionskurven, die mit anderen Adsorbentien erhalten wurden. Dies ist aus dem gradlinigen Verlauf der Logarithmen-Kurven ersichtlich, an sich ein Beweis für die Anwendbarkeit der Adsorptionsformel, die sich für praktisch alle Fälle von Adsorption als annähernd gültig erwiesen hat.

Ein anderer Punkt von Wichtigkeit ist die Aufnahmegeschwindigkeit des Gases durch das Gel. Es sind keine quanti-

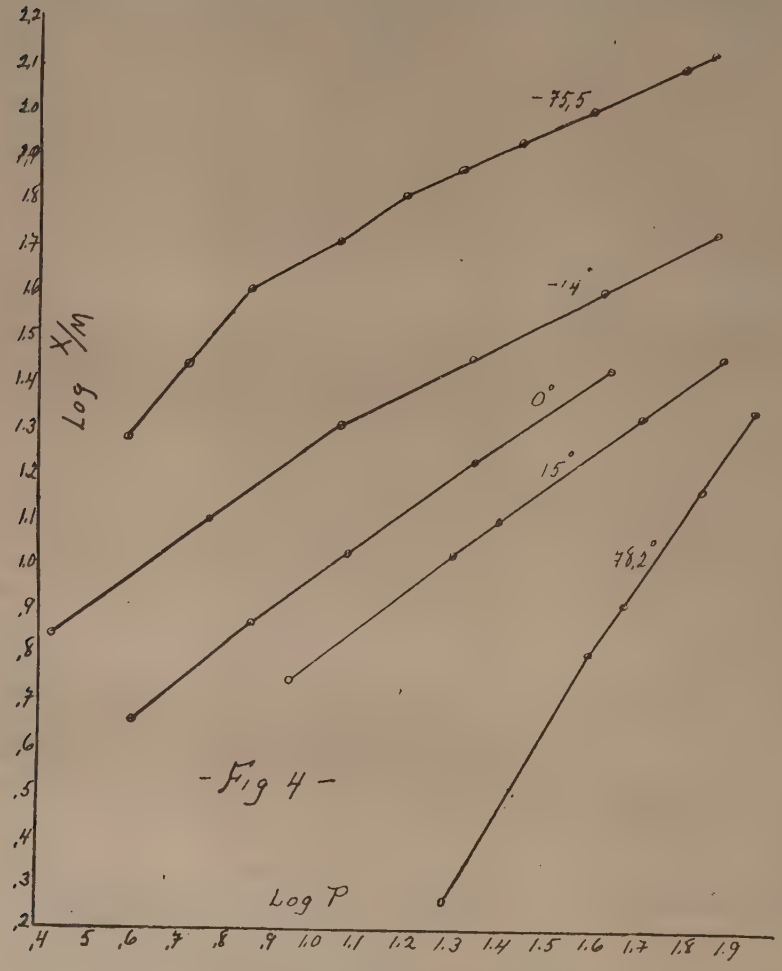
tativen Messungen angestellt worden; aber es waren sehr große Unterschiede in der Geschwindigkeit zu beobachten. Es zeigte sich allgemein, daß die Einstellung des Gleichgewichtes bei höheren Temperaturen schneller erfolgte als bei niedrigeren. Bei Kohlensäure wurde das Gleichgewicht nach 5 oder 10 Minuten erreicht,



— Fig 3 —

ausgenommen bei — 75 °, wo die Aufnahme des Gases sehr langsam stattfand. Diese Erscheinung steht zweifellos mit der Langsamkeit der Diffusion der flüssigen Kohlensäure in das Innere des Gels in Zusammenhang.

Um einen Begriff von dem Adsorptionsvermögen des Kieselsäuregels zu erhalten, wurden die Resultate meiner Messungen mit Kohlensäure mit der Adsorption von Kohlensäure durch



Kokosnußkohle verglichen, die bisher das größte Adsorptionsvermögen von allen Adsorbentien gezeigt hat [1]). In Figur 3 geben

[1]) Hempel u. Vater, Zeit. f. Elektrochem. 18, 724, 1912.

die gestrichelten Linien die Adsorption von Kohlensäure durch Holzkohle (Kokosnußkohle) unter verschiedenen Drucken nach den Messungen von Titoff[1]) an. Man sieht, daß die Kohle stärker adsorbiert als das Gel, nur bei der Temperatur von — 75,5° nimmt das Gel oberhalb eines Druckes von 52 cm mehr CO_2 auf. Es ist sehr beachtenswert, daß bei der niedrigen Temperatur das Gel mehr Gas aufnimmt, und es leuchtet ein, daß etwas anderes als reine Adsorption im Gel vor sich geht. Diese Erscheinung bestärkte die Vermutung, daß infolge der außerordentlich großen Feinheit der Poren eine Verflüssigung des Gases leicht herbeigeführt werden konnte.

Adsorption von Schwefeldioxyd.

Die mit Kohlensäure bei — 75,5° erhaltene eigenartige Form der Kurve bewog mich, ein Gas mit höherem Siedepunkt zu untersuchen. Ich hoffte, diesen selben „Knick" in der Adsorptionskurve wiederzufinden, und diese Erscheinung unter viel günstigeren Bedingungen studieren zu können. Die Wahl fiel auf das Schwefeldioxyd wegen seines hohen Siedepunktes und ferner wegen der Leichtigkeit, mit der es rein gewonnen werden kann. Das Gas wurde den gewöhnlichen, im Handel befindlichen Bomben entnommen und nach dem Waschen in Wasser, Schwefelsäure und darauffolgendem, schließlichen Trocknen über Phosphorpentoxyd ließ es über Natronlauge praktisch kein ungelöstes Gas zurück. Die folgenden Tabellen geben die Messungsergebnisse bei vier verschiedenen Temperaturen wieder.

Versuch XII.

Schwefeldioxyde bei 0°. 3,5760 gm. Gel II.

P	V	V_s	X	X/M	log X/M	log P
2,20	209,42	,52	208,90	58,35	1,76604	,34242
5,15	256,45	1,05	255,40	71,40	1,85370	,71181
8,30	277,77	1,82	275,95	77,10	1,88705	,91908
13,10	332,66	2,76	329,90	92,20	1,96473	1,11727
17,50	388,45	3,65	384,80	107,50	2,03141	1,24304
29,50	469,62	5,82	463,80	129,65	2,11261	1,46982
47,60	539,42	9,42	530,00	148,20	2,17085	1,67761
über 80	582,30	18,50	563,80	157,60	2,19756	1,9

[1]) A. Titoff, Zeit. f. phys. Chem. 74, 641, 1910.

Versuch XIII (A.)

Schweldioxyd bei 15 ° 3,5760 gm. Gel II.

P	V	V_3	X	X/M	log X/M	log P
5,10	182,64	1,04	181,60	50,75	1,70544	,70757
12,60	257,42	2,57	254,85	71,20	1,85248	1,10037
20,50	307,20	4,19	303,01	84,62	1,92747	1,31175
34,30	345,80	7,01	338,79	94,60	1,97589	1,53529
51,50	401,88	10,52	391,36	109,35	2,03880	1,71181
60,60	452,28	12,38	439,90	122,90	2,08955	1,78247
73,20	493,14	14,94	478,20	133,65	2,12581	1,86451

Versuch XIII (B.)

2,90	137,39	0,59	136,80	38,25	1,58263	,46240
5,00	175,40	1,02	174,38	48,75	1,68797	,69897
10,70	238,13	2,18	235,95	66,00	1,81954	1,02938
19,40	296,21	3,96	292,25	81,77	1,91259	1,28780
45,90	373,57	9,37	364,20	101,88	2,00810	1,66181
54,80	421,70	11,20	410,50	114,82	2,04998	1,73878
64,10	469,39	13,09	456,30	126,76	2,10302	1,80686
75,15	498,24	15,34	482,90	135,10	2,13066	1,87593

Versuch XIV

Schwefeldioxyd bei 34,5 ° 3,5760 gm Gel II.

P	V	V_3	X	X/M	log X/M	log P
2,00	60,08	,40	59,68	16,69	1,22246	0,30103
5,50	100,88	1,09	98,79	27,65	1,44170	,74036
11,45	147,13	2,29	144,84	40,50	1,60746	1,05881
21,50	199,95	4,32	195,63	54,66	1,73767	1,33244
33,82	254,80	6,70	248,10	69,40	1,84136	1,52917
50,75	305,88	10,16	295,72	82,60	1,91698	1,70544
69,55	354,57	13,92	340,65	95,18	1,97855	1,84230

Versuch XV

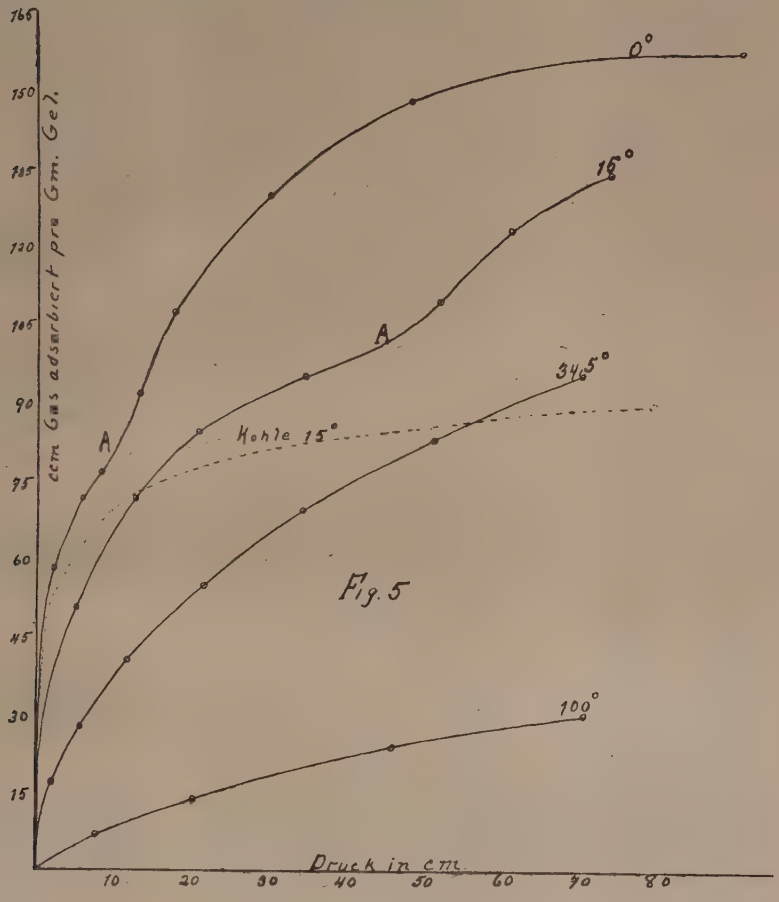
Schwefeldioxyd bei 100 ° 3,5760 gm. Gel II.

P	V	V_3	X	X/M	log X/M	log P
7,51	25,52	1,18	24,34	6,81	0,83315	0,87564
20,00	52,06	3,15	48,91	13,68	1,13609	1,30103
45,51	90,24	8,73	81,51	22,79	1,35774	1,65811
70,10	120,15	13,46	106,69	29,84	1,47480	1,84572

(S. Fig. 5 und 6, S. 27 und 28.)

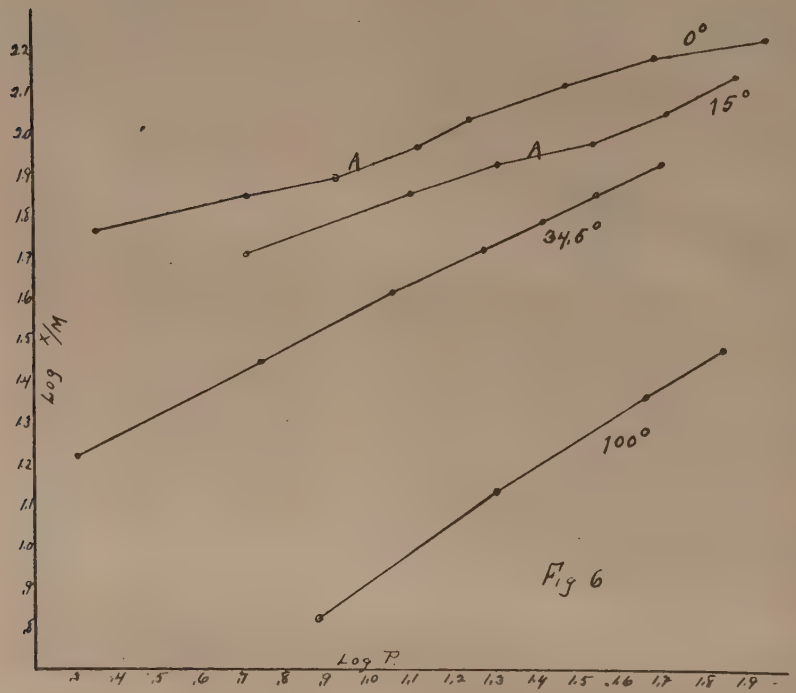
Die Ergebnisse der Messungen mit Schwefeldioxyd sind graphisch in Figur 5 dargestellt, woselbst man sieht, daß bei den beiden niedrigeren Temperaturen die Kurven eine ungewöhnliche

Gestalt aufweisen. Bis zu dem Punkt A zeigen sie die gewöhnliche Form der Adsorptionskurven, und wie aus der Figur 6 zu ersehen ist, sind die Logarithmenkurven bis zu dem gleichen Punkt gerade Linien. Vom Punkte A an beginnt das Gel das



Gas gewissermaßen mit erneuter Kraft aufzunehmen, und die Kurven zeigen eine ausgesprochene Biegung nach aufwärts. Die Erklärung dieser Erscheinung ist zweifellos darin zu suchen, daß das Gas im Punkte A infolge der Kapillarwirkung der feinen

Poren im Gel sich zu verflüssigen und diese Poren zu füllen beginnt; oder mit anderen Worten ausgedrückt, der Dampfdruck des Gases im Gel wird durch die starke Kapillarwirkung der feinen Poren so erheblich vermindert, daß das Gas bei der gegebenen Temperatur und dem gegebenen Druck als Flüssigkeit bestehen kann. Bei der Wiederholung des Versuches bei 15°



war die Übereinstimmung mit der andern Versuchsreihe bei derselben Temperatur sehr gut. Die Resultate sind in Tabelle XIII b gegeben.

Wie im Falle der Kohlensäure wurden grosse Unterschiede in der Aufnahmegeschwindigkeit der SO_2 beobachtet. So vollzog sich z. B. bei 35.5° oder 100° die Aufnahme sehr rasch, und innerhalb 4 bis 5 Stunden war die Versuchsreihe beendet[1]). Bei

[1]) Bestimmung sämtlicher Punkte.

15° war jedoch eine neue Sachlage zu bemerken. Bis zu dem Punkt, bei dem das Gas begann, sich zu verflüssigen, wurde das Gleichgewicht sehr schnell erreicht; aber von hier an zeigte sich eine grosse Verzögerung, sodass 2 bis 3 Tage erforderlich waren, um das Gel vollständig zu sättigen. Bei 0° war die Aufnahmegeschwindigkeit noch geringer, und es waren 3 bis 4 Tage notwendig, um die Sättigung des Gels vollständig zu erreichen.

Versuch XVI.

Schwefeldioxyd bei 15°. 3,5985 gm. Kohle.

P	V	V_3	X	X/M		
1,6	185,60	0,32	185,28	51,45	—	—
11,55	260,00	2,29	257,71	71,58	—	—
42,15	309,20	8,34	300,86	83,60	—	—
77,50	335,66	15,35	320,31	89,00	—	—

Die Resultate sind durch die gestrichelte Kurve in Fig. 5 graphisch dargestellt. Vergleicht man diese Kurve mit der Adsorptionskurve des Gels bei derselben Temperatur, so sieht man, daß zuerst die Kohle eine stärkere Adsorption zeigt als das Gel, aber die Aufnahme von Gas hört bei einem verhältnismäßig niedrigen Druck fast auf, während das Gel noch weiter große Mengen des SO_2 aufnimmt. Es ist auch sehr wichtig, zu erwähnen, daß bei Kohle die Adsorption sehr schnell vor sich ging. 10 oder 15 Minuten nach der Einführung des Gases zeigte das Manometer keine Änderung mehr. P. Chappuis[1]) maß die Adsorption von SO_2 durch Holzkohle (Fusain) bei 0°, aber der Vergleich seiner Resultate mit den unserigen bei 15° zeigte, daß sie viel kleiner sind. Mit anderen Worten, unsere Probe von Holzkohle adsorbierte bei 15° mehr SO_2 als das Präparat von Chappuis bei 0°. Dieses Beispiel illustriert die Schwierigkeit von Verallgemeinerungen hinsichtlich der Natur von Adsorbentien.

Aufnahme von Ammoniak.

In den Versuchen mit anderen Adsorbentien ist gefunden worden, daß Ammoniak stärker adsorbiert wird als irgend ein

---

[1]) P. Chappuis, Ann. der Phys. u. Chem. XIX. 21, 1883.

anderes Gas. Ferner siedet es bei einer niedrigeren Temparatur als SO_2; daher sollte es sich nach der Kapillar-Theorie nicht so leicht in den Poren des Gels verdichten. Durch die obigen Überlegungen veranlaßt, beschloß ich, die Adsorption von Ammoniak durch das Gel zu messen.

Das Gas wurde durch gelindes Erwärmen einer wässerigen Lösung von Ammoniak gewonnen und dann getrocknet, indem man es durch ein langes Rohr mit Calciumoxyd und schließlich durch ein U-Rohr mit CaO bei einer Temperatur von —14° leitete. Der Entwicklungsapparat wie auch der Gasbehälter wurden zuerst gründlich luftleer gepumpt und danach die Ammoniaklösung einfließen gelassen. Auf diese Weise war die Möglichkeit einer Verunreinigung mit Luft fast ausgeschlossen, denn es konnte nur diejenige Luft in Frage kommen, die sich in der Ammoniaklösung gelöst befand.

Der erste Versuch wurde bei 100° ausgeführt. Ich wählte eine hohe Temperatur, um nach Beendigung des Versuchs das Gel leichter von dem Gase befreien zu können. Bei dieser Temperatur wurde eine sehr kräftige Adsorption festgestellt, aber ich war über die Langsamkeit erstaunt, mit der sie sich vollzog. Mit den anderen Gasen war die Adsorption in 10 bis 15 Minuten zu Ende, aber mit Ammoniak verlief der Vorgang mit viel geringerer Geschwindigkeit, und es dauerte einen vollen Tag, bis das Gel bei Atmosphärendruck gesättigt war. Die Resultate sind in der folgenden Tabelle angegeben.

Versuch XVII.

Ammoniak bei 100°. 3,6060 gm. Gel. II.

P	V	V_3	X	X/M	log X/M	log P
1,00	41,78	0,19	41,59	11,53	1,04610	0,
3,55	83,10	0,68	82,42	22,88	1,35946	,55023
12,32	154,89	2,36	152,53	42,33	1,62665	1,09061
25,75	198,94	4,93	194,01	53,82	1,73094	1,41078
39,52	225,98	7,64	218,34	60,58	1,78233	1,59682
75,33	263,36	14,42	248,94	69,08	1,83935	1,87697

Vergleicht man diese Ergebnisse mit denjenigen, die Titoff[1]) mit Holzkohle erhalten hat, so sieht man, daß das Gel viel mehr

[1]) Titoff, loc. cit.

NH_3 aufnimmt. Dies war kaum zu erwarten, denn bei dieser hohen Temperatur findet sicher keine Verdichtung des Gases in den Poren infolge von Kapillarwirkung statt. Offenbar zeigt das Gel eine spezifische Aufnahmefähigkeit für Ammoniak.

Die Gasabsorption wurde danach bei 15° gemessen, mit den folgenden Ergebnissen: Zu Beginn des Versuchs, d. h. bei niedrigen Drucken, wurde ein niedrigeres Adsorptionsvermögen erhalten als bei einer Temperatur von 100°. Dieses unerwartete Resulat veranlaßte mich, das Gel durch eine frische Probe zu ersetzen und die Reinheit des Ammoniakgases zu prüfen. Diese Vorsichtsmaßregeln erwiesen sich als nutzlos, denn es zeigte sich wieder eine sehr geringe Adsorption des Gases. Schließlich stellte sich heraus, daß wir kein richtiges Gleichgewicht erreicht hatten, denn das Gel nahm langsam noch weiter Gas auf. Ich wiederholte dann den Versuch, indem ich 50 ccm des Gases 10—12 Stunden, und manchmal 24 Stunden, Zeit ließ, um das Gleichgewicht zu erreichen. Nach Verlauf von 8—9 Tagen war das Gel gesättigt. Die folgenden Tabellen geben die angestellten Messungen wieder.

Versuch XVIII.

Ammoniak bei 15°. 3,7804 gm. Gel II.

P	V	V_3	X	X/M	log X/M	log P
16,50	267,05	3,35	263,70	69,75	1,84354	1,21748
19,85	317,44	4,01	313,43	82,98	1,91897	1,29776
25,74	383,44	5,20	378,24	100,16	2,00069	1,41061
30,22	418,34	6,11	412,23	109,00	2,03743	1,48029
34,48	446,47	6,96	439,51	116,30	2,06558	1,53757
42,80	481,77	8,65	473,12	125,25	2,09780	1,63144
51,35	518,17	10,38	507,79	134,30	2,12808	1,71054
58,15	547,39	11,75	535,64	141,60	2,15106	1,76455

(S. Fig. 7, S. 32.)

Aus der Langsamkeit der Adsorption bei 100° und der Tatsache, daß mehr von dem Gase durch das Gel als durch die Holzkohle adsorbiert wurde, kann gefolgert werden, daß hier etwas mehr als reine Adsorption stattfindet. Es liegt entweder ein Fall sehr starker Adsorption oder vielleicht ein solcher einer lockeren Verbindung mit der Gelsubstanz, resp. Lösung in der-

selben vor; man kann sich vorstellen, daß sich die Kieselsäure mit dem Ammoniak verbunden hätte. Es ist schwer zu entscheiden, ob sich eine lockere, leicht dissociierbare Verbindung

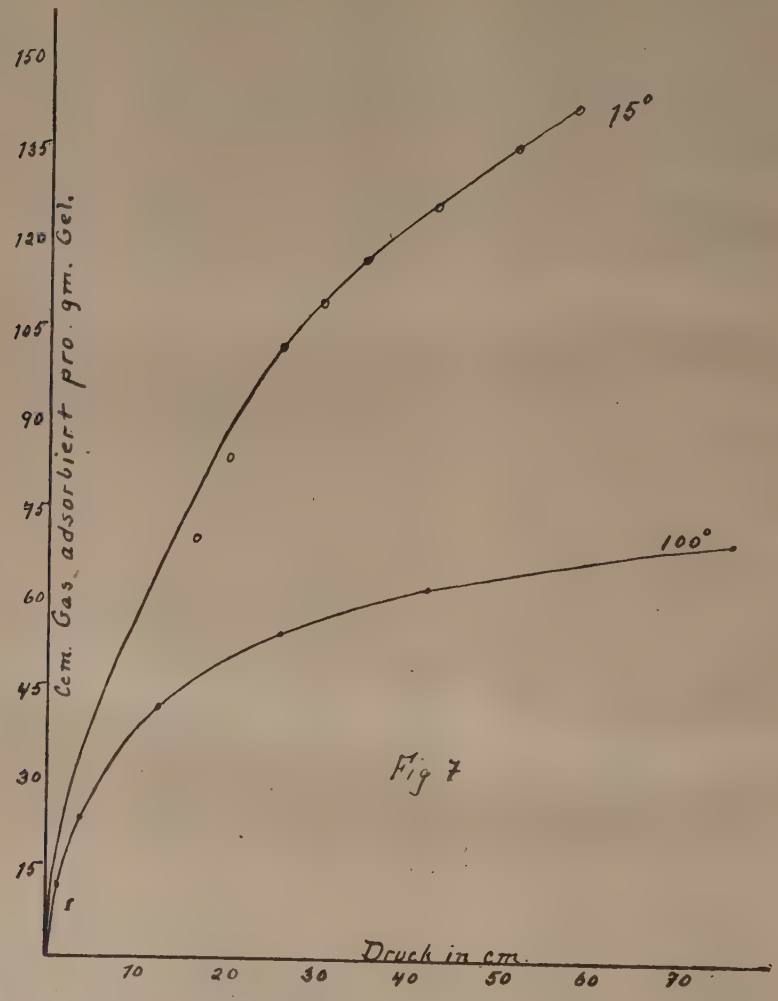


Fig 7

bildet, ob das Gel in der Gelsubstanz gelöst wird oder reine Adsorption stattfindet. Die Messungen passen sich sehr gut der Adsorptionsformel an, denn man erhält eine gerade Logarithmen-

kurve, die für die Konstante a den Wert 11,24 und für $1/n$ 0,554 liefert. Andererseits deuten die sehr starke Gasaufnahme und ihre Langsamkeit auf eine chemische Verbindung hin. Man kann sich, wie erwähnt, auch vorstellen, daß das Gel in der Gelsubstanz gelöst wird, wobei eine Quellung der Kieselsäure stattfinden könnte, die den Eintritt des NH_3 in das Innere des Gels erschweren und damit die Verzögerung herbeiführen konnte. Nach den Beobachtungen anderer Forscher bildet Ammoniak eine Ausnahme gegenüber verschiedenen Adsorptionstheorien; daher ist es nicht überraschend, wenn man findet, daß das Gas auch ein besonderes Verhalten gegen das Kieselsäuregel zeigt. Flüssiges Ammoniak besitzt ein sehr großes spezifisches Volum, und vielleicht steht diese Tatsache in einem gewissen Zusammenhang mit dem abnormen Charakter.

Nach dem Versuch bei 15° wurde die Arbeit mit dem Gas eingestellt, denn es war klar, daß hier ein komplizierter Vorgang stattfand, da das Gleichgewicht so sehr langsam erreicht wurde. Möglicherweise wurde das Gas in den Poren, unmittelbar an der äußeren Oberfläche der Gelstücke verdichtet, wodurch die Diffusion von mehr Gas in das Innere verhindert wurde.

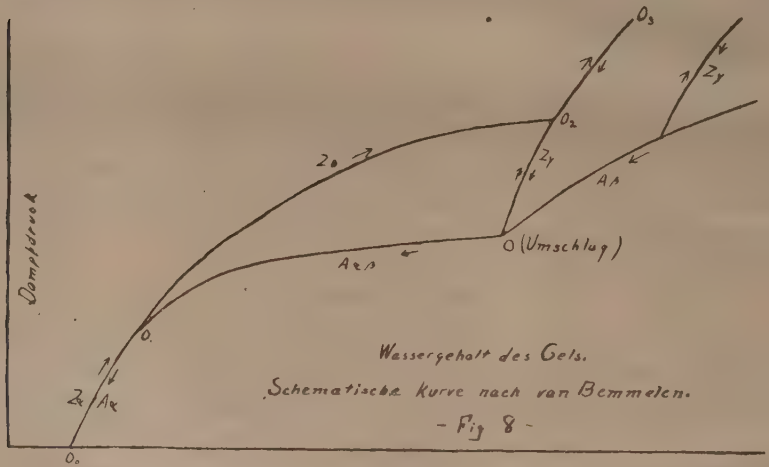
Theoretischer Teil.

In den folgenden Betrachtungen wird nicht versucht werden, unsere theoretische Kenntnis der Adsorption zu erweitern; es ist also nicht meine Absicht, die Adsorptionskurven kritisch zu analysieren, um neue Beziehungen oder einfachere Formeln zu entdecken, denn diese Arbeit ist von anderen Beobachtern ausgeführt worden. Überdies eignet sich das Gel der Kieselsäure nicht besonders zu einem Studium der reinen Adsorption, wegen der Komplikation infolge der Verdichtung der Gase in den feinen Poren. Wir werden unser Augenmerk auf diese Verdichtungserscheinung, sowie ihre Erklärung auf Grund der Kapillartheorie von Zsigmondy richten.

Wenn man die Resultate meiner Versuche andererseits abgesehen von deren Verdichtungserscheinungen in den Poren betrachtet, sind sie zweifellos von großem Interesse, und zwar erstens, weil die Adsorption eine so beträchtliche Höhe erreicht,

fast so erheblich, wie mit Kokusnußkohle, die bisher als das kräftigste, bekannte Adsorbens galt (im Falle des Ammoniaks ist die Adsorption noch größer), zweitens wegen der mit Ammoniak erhaltenen abnormen Resultate, woraus die mit dem Gel zusammenhängende spezifische Natur der Gasaufnahme hervorgeht, und schließlich wegen des Umstands, daß das Gel besser definiert, mehr chemisches Individuum ist, als die Kohle. Zusammenfassend kann gesagt werden, daß ein wohl definiertes starkes Gasadsorbens den bereits bekannten Adsorbentien hinzugefügt worden ist.

Zu Verständnis des Folgenden ist es erforderlich, auf die Dampfdruckkonzentrations-Diagramme kurz einzugehen.



Im Punkt O_3 ist das Gel beim Druck der gesättigten Dämpfe vollständig mit Flüssigkeit gefüllt. Setzt man abnehmenden Dampfdrucken, so erfolgt Entleerung der Poren längs der Kurve $O_3\ O_2\ O\ O_1$, während der Strecke $O_1\ O_0$ die Adsorption entspricht. Bei der Wiederfüllung der Poren wird zunächst die Strecke $O_0\ O_1$ (Adsorption) und dann die Strecke $O_1\ O_2\ O_3$ zurückgelegt. Die Kurven für die Wiederfüllung weichen also von den Entleerungskurven ab[1]). Diese Hystersiserscheinung wäre vielleicht auch

[1]) Vergleiche die Erklärung der Hysterisis von Zsigmondy, Phys. Zeit. 14—1098—1913.

bei meinen Versuchen mit SO_2 zu erwarten gewesen. Leider konnte ich meine Versuche nicht soweit fortführen, um zu den Punkten O_2 und O der van Bemmelenschen Kurve zu gelangen. Die von mir angestellten Versuche entsprechen der Kurve $O_0O_1O_2$.

Anderson hat nun nach der Kapillar-Formel die Radien der Kapillaren in den Punkten O und O_1 berechnet und findet sie für sein Gel

bei O durchschnittlich $2{,}77\ 10^{-7}$ cm
„ O_1 „ $1{,}31\ 10^{-7}$ „

Zur Festlegung dieser Punkte für mein Gel mit SO_2 wäre eine Entleerungskurve aufzunehmen gewesen; ob diese mit der typischen Kurve O_2OO_1 van Bemmelens übereinstimmt, läßt sich mit Sicherheit nicht sagen. Immerhin kann man aus der Krümmungsänderung ungefähr den Punkt *A* (Fig. 5) erkennen, wo die Adsorption aller Wahrscheinlichkeit nach in Kondensation übergeht und dieser Punkt (*A* Fig. 5) dürfte nicht weit von Punkt O_1 abweichen.

Es muß aber hier schon bemerkt werden, daß meine Versuche mit denen von Anderson nicht ganz vergleichbar sind, nicht nur, weil ich ein anderes Gel verwendet habe wie er, sondern weil meine Versuche bei Temperaturen ausgeführt wurden, die über dem Siedepunkt der betreffenden Flüssigkeiten liegen. Hierin unterscheidet sich die von mir angestellte Untersuchung über das Gel der Kieselsäure von sämtlichen früheren, auch von denjenigen van Bemmelens.

Versucht man nun nach der Formel, die Anderson mitteilt, die Radien aus den Dampfdrucken zu berechnen, so stößt man auf einige Schwierigkeiten, die hier erörtert werden sollen, da sie die Richtung angeben, in welcher weitere Versuche anzustellen sind, deren Durchführung wahrscheinlich zu recht interessanten Folgerungen führen würde.

Berechnung der Krümmungsradien.

$$r = \frac{2\,T\,S\,0{,}4343}{S_0\,P_0 \log \frac{P_0}{P_1}} \qquad (1)$$

oder:
$$\log P_1 = \log P_0 - \frac{2\,T\,S\,0{,}4343}{S_0\,P_0\,r} \qquad (2)$$

wo

P_1 = Dampfdruck der Flüssigkeit in der Kapillare,
P_0 = gewöhnlicher Dampfdruck der Flüssigkeit,
S = Dichte des gesättigten Dampfes,
S_0 = Dichte der Flüssigkeit,
T = Oberflächenspannung,
r = Radius der Kapillare.

Aus der obigen Formel (2) geht klar hervor, daß die Dampfdruckerniedrigung durch das Glied $\frac{2\,T\,S\,0{,}4343}{S_0\,P_0\,r}$ zum Ausdruck kommt, auch ergibt sich daher, daß die Dampfdruckerniedrigung um so größer sein wird, je größer die Oberflächenspannung der Flüssigkeit oder die Dichte des Gases ist. Andererseits hat eine Erhöhung der Dichte der Flüssigkeit, des normalen Dampfdruckes oder des Porendurchmessers eine geringere Erniedrigung des Dampfdrucks zur Folge.

Wir wollen jetzt versuchen, die obige Formel auf den Fall des Schwefeldioxyds bei 0° anzuwenden. Wenn auch die Oberflächenspannung von flüssigem Schwefeldioxyd bei 0° nicht gemessen worden ist, so kann man durch Extrapolation doch eine rohe Annäherung erreichen. Die Gleichung, die die Änderung der Oberflächenspannung mit der Temperatur verknüpft, ist eine solche einer geraden Linie und läßt sich $\sigma_t = \sigma_0\,(1 - \gamma t)$ schreiben. Für SO_2 kann (γ) gleich 0,01 gesetzt werden[1]). Die Oberflächenspannung von flüssigem SO_2 bei — 25° wird von Grummach[2]) zu 33,5 $\frac{\text{dynen}}{\text{cm}}$ angegeben. Daher berechnet sich mit Hilfe der obigen Formel ein Wert von 25 $\frac{\text{dynen}}{\text{cm}}$ für 0°.

Die Dichte des flüssigen SO_2 bei 0°, die Dichte des gesättigten Dampfes und der gewöhnliche Dampfdruck der Flüssigkeit waren aus den Tabellen von Landolt und Börnstein genommen. Nehmen wir den Dampfdruck der Flüssigkeit in den Kapillaren als gegeben bei dem Punkt A in der Adsorptionskurve von SO_2 bei 0°,

[1]) H. Freundlich, Kapillarchemie S. 33.
[2]) Grummach, Drud. Ann. 4,367, 1901.

und setzen wir diese Werte in Formel (1), so ergibt sich r gleich 0,56 10^{-7} cm.

$$r = \frac{2 \times 25 \times 0{,}00624 \times 0{,}4343}{1{,}435 \times 116 \times 13{,}6 \times 981 \times \log. \frac{116}{10}}$$

Wenn wir den Dampfdruck 65 cm anstatt 10 cm nehmen, d. h. den Druck, unter dem das Gel gesättigt war, dann ergibt die obige Formel (r) gleich 2,4210^{-7} cm.

Wenn wir eine ähnliche Rechnung für SO_2 bei 15° ausführen, finden wir für die Dampfdruckerniedrigung in Punkt A einen entsprechenden Wert des Radius gleich 0,0810^{-7} cm. Die aus obiger Formel (1) sich ergebenden Radien sind Krümmungsradien des Meniskus, nicht aber Kapillarradien; die beiden Werte dürfen nur dann einander gleich gesetzt werden, wenn man die Dicke der adsorbierten Schicht gegenüber dem Kapillardurchmesser vernachlässigen kann. Dies ist, wenn wir uns den molekularen Dimensionen nähern, keineswegs mehr der Fall.

Anderson hat diesen Punkt berücksichtigt und eine kleine Korrektur angebracht, um aus den Krümmungsradien die Kapillardurchmesser zu erhalten. Man darf aus der guten Übereinstimmung, welche Anderson bei der Bestimmung seiner Krümmungsradien mit Benzol, Wasser und Alkohol erhalten hat, schließen, daß die Dicke der adsorbierten Schicht[1]) bei seinen Flüssigkeiten annähernd dieselbe war.

Ganz abweichende Verhältnisse können aber eintreten, wenn man dieselben Versuche bei Temparaturen über dem Siedepunkt der Flüssigkeit anstellt. Hier kommen viele neue Momente hinzu, die vielleicht eine Erweiterung der Theorie erforderlich machen werden. Während die Ausrechnung der Versuchsresultate bei 0° für SO_2 noch zu einem Radius führt, der wenigstens in der Grössenordnung mit dem von Anderson für O_1 gefundenen übereinstimmt, führt die Berechnung der Krümmungsradien aus den Resultaten der 15° Versuche zu unmöglichen Werten.

Es darf daher angenommen werden, daß bei Temperaturen unter 0° und entsprechend geringeren Gasconcentrationen Resultate erzielt worden wären, die mit denjenigen von Anderson übereinstimmen.

---

[1]) Anderson. loc. cit.

In der Formel

$$r = \frac{2\ T\ S}{S_0\ P_0\ \ln \frac{P_0}{P}}$$

sind die Werte für T und S_0 allerdings noch recht unsicher. T wird durch Extrapolation gefunden. S_0 kann innerhalb beträchtlicher Grenzen schwanken, da der Flüssigkeit in so kleinen Kapillaren eine Dilatation erleidet, die infolge der enormen Kapillarzugkräfte recht erheblich werden kann. Das in die Formel einzusetzende S_0 ist jedenfalls beträchtlich kleiner als die Dichte der gewöhnlichen Flüssigkeit. (Der aus der Kapillar-Steighöhe berechnete Zug auf der Flüssigkeit betrug z. B. 490 Atmosphären.)

Dadurch würde der berechnete Krümmungsradius sehr vergrößert werden, aber wohl kaum so weit, daß Übereinstimmung mit den Werten für r bei 0° erzielt werden könnte. Wir müssen daher — die Anwendbarkeit obiger Formel auf unseren Fall vorausgesetzt, wohl annehmen, daß die Dicke der adsorbierten Schicht bei 15° eine grössere ist als bei 0°, was auch aus den Versuchsresultaten direkt zu folgern wäre:

1. weil überhaupt beim Punkt A bei 15° beträchtlich mehr adsorbiert war, als bei 0°,

2. weil bei höheren Temperaturen die Dicke der Schicht infolge ihrer Ausdehnung größer wird als bei 0°. Ob diese Erklärung ausreicht, wird eine spätere, eingehende Untersuchung lehren. Jedenfalls gibt es sehr viele Möglickeiten, die hier angeregte Frage zu prüfen. Vielleicht wird ein näheres Studium dieses Gegenstandes zu einer Aufklärung der sehr widersprechenden Angaben über die Dicke der adsorbierten Schicht und der molekularen Wirkungssphäre führen.

Ein Vergleich des Adsorptionsvermögens des Gels mit demjenigen von Kokosnußkohle ist sehr lehrreich und kann vielleicht einiges Licht auf die innere Struktur dieser beiden Adsorbentien werfen. Wie vorher dargelegt worden ist, besitzt Kohle im allgemeinen ein größeres Adsorptionsvermögen als das Gel. (Ammoniak kann außer Betracht gelassen werden, da wir es in diesem Falle mit einer spezifischen Wirkung des Gels zu tun haben). Dahingegen zeigt die Kohle, abweichend vom Gel, nicht die Er-

scheinung der Verdichtung des Gases in den Poren, mit anderen Worten, die Poren der Kohle sind viel größer als diejenigen des Gels. Wir müssen daher eine innere Struktur der Kohle finden, die eine größere innere Oberfläche und gleichzeitig größere Poren als beim Gel hervorbringt, oder es muß angenommen werden, daß die Kohle ein größeres spezifisches Adsorptionsvermögen besitzt als das Gel [1]).

Zusammenfassung.

1. Die Adsorption von Kohlensäure, schwefliger Säure und Ammoniak durch das Gel der Kieselsäure ist bei verschiedenen Temperaturen zwischen —79 und 100° gemessen worden.

2. Im allgemeinen wurde gefunden, daß das Gel nicht ganz so stark adsorbierte wie Kokosnußkohle, obgleich bei niedrigeren Temperaturen das Gel ein stärkeres Absorptionsvermögen zeigte.

3. Selbst bei 100° wurde Ammoniak durch das Gel stärker absorbiert als durch Kokosnußkohle.

4. Es wurde gezeigt, daß das Gel als feines Pulver ein größeres Adsorptionsvermögen besaß, als wenn es die Gestalt kleiner Stücke hatte.

5. Es wurde gefunden, daß sich Schwefeldioxyd in den Poren des Gels bei Drucken, die weit unterhalb der normalen Dampfdrucke bei 0 und 15° liegen, verdichtet.

6. Die quantitative Anwendung der Zsigmondyschen Kapillartheorie des Gels der Kielsäure ergab, daß bei Sorptionsversuchen über dem Siedepunkt der Flüssigkeit eine Reihe neuer Faktoren zu berücksichtigen sind, die bei tiefen Temperaturen und niedrigen Dampfdrucken wegfallen.

7. Bis zu den Punkten, in denen Verdichtung im Gel erfolgte, erwies sich die übliche Adsorptionsformel als anwendbar.

---

[1]) Bezüglich des Gels der Kieselsäure kann man eine ungefähre Vorstellung von der Größe der Oberfläche erhalten, wenn man der Rechnung, die von Anderson angenommene Vorstellung der Gelstruktur zugrunde legt. Die Größe der inneren Oberfläche ergibt sich dann zu 2 546 000 cm^2 pro gm Gel, wenn man die Dicke der adsorbierten Schicht zu 0,15 $\mu\mu$ annimmt, zu 1 050 000 cm^2, wenn die Dicke der Schicht zu 1,6 $\mu\mu$ angenommen wird.

Die obige Untersuchung ist im Institut für anorganische Chemie in Göttingen unter Leitung von Herrn Prof. R. Zsigmondy ausgeführt worden, und ich möchte diese Gelegenheit ergreifen, Herrn Prof. Zsigmondy für das freundliche Interesse und für den Rat, den er mir im Laufe der Untersuchung erteilt hat, meinen Dank auszusprechen.

Lebenslauf.

Ich, Walter A. Patrick, wurde in Syracuse N. Y., Vereinigte Staaten von Amerika, am 6. Januar 1888 geboren.

Nachdem ich sieben Jahre auf der Vorschule und vier Jahre auf der „High School" in Syracuse N. Y. zugebracht hatte, ließ ich mich 1906 in der Universität zu Syracuse immatrikulieren, wo ich 1910 den Grad Bachelor of Science erwarb.

Von September 1910 bis Juni 1912 war ich Assistent der Chemie in dem „Massachusetts Institute of Technology", Boston, Mass.

Von Oktober 1912 bis August 1913 studierte ich Chemie auf der Technischen Hochschule zu Braunschweig.

Im Oktober 1913 bezog ich die Universität Göttingen, wo ich bis jetzt immatrikuliert bin.

Ich besuchte die Vorlesungen und Praktika folgender Herren Professoren und Dozenten:

In Syracuse: Pattee, Smith, Cooper, Archibald, Brunel, Saunders.

In Boston: Noyes, Lewis, Bray, Walker.

In Braunschweig: Freundlich, Diesselhorst.

In Göttingen: Zsigmondy, Tammann, v. Traubenberg, Kötz, Born, Borsche, Coehn.

Allen diesen meinen hochverehrten Lehrern möchte ich nochmals an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank aussprechen.

Die folgenden wissenschaftlichen Arbeiten sind von mir veröffentlicht worden:

The Electrical Conductivity of Solutions of Platinum Tetraiodide and of Jodine in Alcohol. (Mit E. H. Archibald). Jour. Amer. Chem. Sec. 34, 4, 1912.

Method of Testing Galvanized Iron to Replace the Preece Test. (Mit W. H. Walker). Jour. of Ind. & Ing. Chem. Vol. 3, 4, 1911.

The Determination of Oxygen in Iron and Steel by Reduction in an Electric Vacuum Furnace. 8th Intern. Congress of Applied Chem. Vol 21, Page 139.

Die Beziehung zwischen Oberflächenspannung und Adsorption. Zeit. f. phys. Chem. 86, 5, 1914.